

C₉ 石油树脂对橡胶粉改性沥青性能的影响

唐 东¹ 丛玉凤¹ 赵永利² 黄 玮¹

(1. 辽宁石油化工大学, 抚顺 113001; 2. 东南大学交通学院, 南京 210096)

摘 要 向橡胶粉改性沥青中添加不同掺量的 C₉ 石油树脂, 制备成橡胶粉-C₉ 石油树脂复合改性沥青, 分别考察了 C₉ 石油树脂对橡胶粉改性沥青物理性能、储存稳定性和流变性能的影响。实验结果表明, 橡胶粉改性沥青添加 C₉ 石油树脂后会使得针入度降低, 软化点、延度和黏度升高, 高温储存稳定性得到较为明显的改善, 并且改性沥青的高温流变性能会随着 C₉ 石油树脂掺量的增加不断得到改善。利用弯曲梁流变实验 (BBR) 评价了橡胶粉-C₉ 石油树脂复合改性沥青的低温抗开裂性能和抗老化性能, 实验结果表明, C₉ 石油树脂可以有效地改善橡胶粉改性沥青的低温抗开裂性能和抗老化性能。

关键词 C₉ 石油树脂, 橡胶粉改性沥青, 流变性能, 影响

Influence of C₉ petroleum resin on the property of rubber modified asphalt

Tang Dong¹ Cong Yufeng¹ Zhao Yongli² Huang Wei¹

(1. Liaoning University of Petroleum Chemical Technology, Fushun 113001;
2. School of Transportation, Southeast University, Nanjing 210096)

Abstract Rubber-C₉ petroleum resin compound modified asphalt binders were prepared by melt blending with different contents of rubber and C₉ petroleum resin. The effects of C₉ petroleum resin on the physical properties and dynamic rheological behaviors of the rubber modified asphalt were investigated. The high temperature storage stability and aging properties of the binders were also studied. Experimental results indicated that softening point, ductility and viscosity increased, penetration decreased with adding C₉ petroleum resin to rubber modified asphalt. The storage stability tests indicated that rubber modified asphalt was stable when C₉ petroleum resin was added to the modified asphalt. With the enhancement of the content of C₉ petroleum resin to rubber modified asphalt, rheological properties of modified asphalt increased rapidly at high temperature. BBR shown that C₉ petroleum resin can improve the anti-aging property and low-temperature cracking-resistance properties of rubber modified asphalt.

Key words C₉ petroleum resin, rubber modified asphalt, rheological property, influence

沥青作为一种黏弹性材料被广泛应用于路面建设之中, 然而其高低温性能已不能满足当今路面使用要求, 因此对其进行改性从而改善其各项性能已成为现今路面研究者的关注重点^[1-4]。利用废旧轮胎橡胶粉对沥青进行改性, 不仅可以有效地改善沥青的高低温性能和抗老化性能, 而且可以解决全球废旧橡胶的污染问题^[5-7]。

C₉ 石油树脂常作为橡胶增黏剂, 并且对硫化橡胶具有一定的补强作用, 其补强机理来源于硫化温度下的自聚反应以及在硫桥作用下与橡胶分子发生交联反应^[8]。本课题组针对 C₉ 石油树脂对沥青的影响已做了较多的研究^[9-10], 然而 C₉ 石油树脂对橡胶粉改性沥青的影响却未见报道。为此, 本实验将 C₉ 石油树脂添加到橡胶粉改性沥青中, 研究了 C₉

石油树脂对橡胶粉改性沥青物理性能、储存稳定性、流变性能以及抗老化性能的影响, 以期通过 C₉ 石油树脂改善橡胶粉改性沥青的各项性能, 弥补橡胶粉改性沥青的不足, 拓宽 C₉ 石油树脂的应用领域。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

实验所用为 70# 基质沥青来自茂名市富伟化工有限公司, 各项性能指标如表 1 所示。橡胶粉是以废旧轮胎为原料经常温粉碎法加工而成的硫化胶粉, 橡胶粉的目数为 40 目, 来自沧州瑞峰橡胶有限公司, 其各项技术指标如表 2 所示。C₉ 石油树脂为黄色, 片状, 软化点为 120℃, 来自上海宜永新材料科技有限公司。

表 1 70# 基质沥青各项性能指标

实验项目	实验结果	技术要求	实验规程
针入度(25℃,5s,100g)/mm	68.8	60~80	JTG E20—2011 T0604
软化点(环球法)/℃	45.6	43	JTG E20—2011 T0605
延度(10℃,5cm/s)/cm	77.0	40	JTG E20—2011 T0606
动力粘度(135℃)/(Pa·s)	0.4775	实测	JTG E20—2011 T0625
闪点/℃	313	≥260	JTG E20—2011 T0611
薄膜烘箱老化试验(TFOT) 5h 质量损失/%	-0.03	≤±0.8	JTG E20—2011 T0609

表 2 橡胶粉各项技术指标

指标	相对密度	水分/%	纤维含 量/%	灰分/%	炭黑含 量/%	丙酮抽 取物/%	橡胶烃 含量/%
技术要求	1.1~1.3	≤1	≤1	≤8	≥28	≤22	≥42
实验结果	1.20	0.28	0	6.4	31.1	11.1	51.2

高速剪切机,温州诚艺机械科技有限公司;针入度仪,上海昌吉公司;软化点仪,上海昌吉公司;延度仪,上海昌吉公司;旋转黏度仪,上海昌吉公司;动态剪切流变仪(SYD-0628 型),沧州豪兴贺仪器设备有限公司;弯曲梁流变仪(SYD-0627 型),乐迪仪器科技有限公司;薄膜烘箱,上海昌吉公司。

1.2 改性沥青的制备

将已称量好的橡胶粉加入 170℃ 热融基质沥青中,在 170℃ 左右利用高速剪切机在 6000r/min 的条件下将橡胶粉与基质沥青混合搅拌 60min;然后加入不同掺量的 C₉ 石油树脂搅拌 30min,最后放置于 160℃ 下恒温发育 60min,得到橡胶粉-C₉ 石油树脂复合改性沥青。改性沥青中改性剂的掺量配比如表 3 所示。

表 3 改性剂配合比

样品编号	质量分数/%	
	橡胶粉	C ₉ 石油树脂
1#	5	0.00
2#	5	0.50
3#	5	0.75
4#	5	1.00
5#	10	0.00
6#	10	0.50
7#	10	0.75
8#	10	1.00
9#	15	0.00
10#	15	0.50
11#	15	0.75
12#	15	1.00

1.3 实验方法

改性沥青针入度、软化点、延度、旋转黏度、聚合物改性沥青离析实验、动态剪切流变仪(DSR)、弯曲梁流变仪(BBR)以及薄膜烘箱老化实验分别依照《公路工程沥青及沥青混合料实验规程》(JTG E20—2011)中 T0604、T0606、T0605、T0625、T0661、T0628、T0627 以及 T0609 要求进行。

2 结果与讨论

2.1 C₉ 石油树脂对橡胶粉改性沥青常规物理性能的影响

不同掺量的 C₉ 石油树脂对橡胶粉改性沥青常规物理性能影响如图 1 所示。

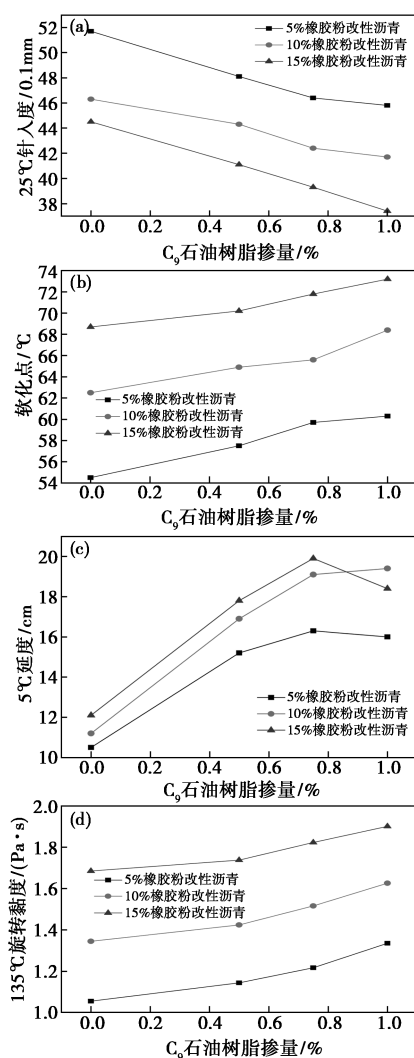


图 1 C₉ 石油树脂掺量对橡胶粉改性沥青常规物理性能的影响

[(a) 针入度; (b) 软化点; (c) 延度; (d) 黏度]

由图 1 可以看出,随着橡胶粉掺量的增加,改性沥青的针入度下降,软化点、延度和黏度升高,表明

随着橡胶粉掺量的增加,改性沥青的高低温性能得到改善。向橡胶粉改性沥青中添加 C₉ 石油树脂后,针入度有明显的下降趋势,软化点和黏度基本上呈现线性增加;延度的变化趋势却出现了波动,在高掺量的 C₉ 石油树脂下延度有下降的趋势。此外,低掺量的橡胶粉改性沥青在加入一定量的 C₉ 石油树脂后,其性能与较高掺量的橡胶粉改性沥青极为相近,这表明 C₉ 石油树脂对橡胶粉改性沥青起到了较好的改性效果。出现上述现象的原因可能是:本研究中选用的 C₉ 石油树脂的软化点较高,其分子结构内部有较多的 C=C 双键,这种 C₉ 石油树脂对橡胶具有增黏的作用,从而使得橡胶粉改性沥青高温黏度升高。此外,其对硫化橡胶还具有一定的补强作用,这种补强作用既表现在硫化温度下发生自聚反应,也可以通过硫桥与橡胶发生交联反应,在沥青中形成一种新的结构大分子,从而使得橡胶粉改性沥青的高温性能得到改善。然而 C₉ 石油树脂具有低温易脆性,因此 C₉ 石油树脂掺量较高时,其较差的低温性能会对改性沥青造成不利影响。

2.2 C₉ 石油树脂对橡胶粉改性沥青储存稳定性的影响

由于橡胶粉和基质沥青之间溶解度参数和分子量的不同,使得橡胶粉改性沥青容易发生改性剂离析现象,导致改性沥青的性能下降^[11]。为此,本实验研究了 C₉ 石油树脂对橡胶粉改性沥青高温储存稳定性的影响,结果如图 2 所示。

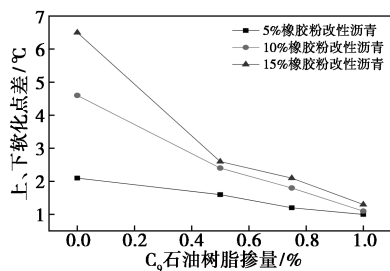


图 2 C₉ 石油树脂对橡胶粉改性沥青高温储存稳定性的影响

由图 2 可见,随着橡胶粉掺量的增加,改性沥青的高温储存稳定性向不利的趋势发展,这会极大地影响高掺的橡胶粉改性沥青的性能。然而,橡胶粉改性沥青中添加一定量的 C₉ 石油树脂后,其高温储存稳定性得到了极大的改善。因此,根据橡胶粉的掺量选择合适的 C₉ 石油树脂掺量完全可以使得橡胶粉改性沥青的高温储存稳定性达到施工要求。

2.3 橡胶粉-C₉ 石油树脂复合改性沥青 DSR 分析

沥青抵抗变形的能力可以通过复数剪切模量

(G^*)来表示^[12-13],图 3 为 5% 橡胶粉改性沥青在不同掺量 C₉ 石油树脂下 G^* 随温度的变化关系图。由图可见,在 70℃ 之前,橡胶粉-C₉ 石油树脂复合改性沥青的 G^* 明显高于橡胶粉改性沥青,并且随着温度的升高都呈现下降的趋势;在 70℃ 之后,4 条曲线下下降趋势平缓并趋于重合。产生上述现象的原因在于,沥青作为一种黏弹性材料,在较低温度下以弹性状态为主,随着温度的升高,逐渐由弹性体向黏性体转变。因此,随着温度的升高,沥青的弹性成分逐渐减少,黏性成分逐渐增多,其抵抗变形的能力逐渐下降,即 G^* 逐渐下降。在 70℃ 之前,橡胶粉-C₉ 石油树脂复合改性沥青的 G^* 高于橡胶粉改性沥青,且随着 C₉ 石油树脂掺量的增加, G^* 值越大,说明经过 C₉ 石油树脂补强后的橡胶粉对沥青的高温改善效果变佳,增强了改性沥青的弹性,使得其抵抗变形的能力增大;且较高掺量的 C₉ 石油树脂与橡胶粉在沥青中形成的新的结构更加稳定,使得其对沥青的改性效果越好。70℃ 之后,随着温度的升高,蜡含量逐渐增加,导致沥青变软,中和了改性剂对沥青高温抗变形能力的影响,从而使得高温下 C₉ 石油树脂对橡胶粉改性沥青黏弹性影响减小。

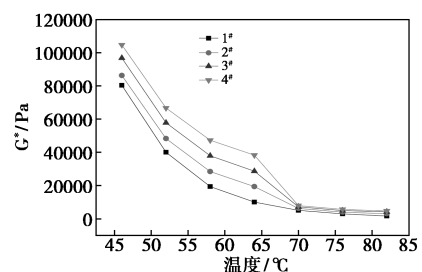


图 3 C₉ 石油树脂对复数剪切模量的影响曲线

相位角(δ)是用来表征沥青弹性成分和黏性成分比例的指标, δ 值越大,黏性成分越大,也就是在外力作用变形下不可恢复的部分越多,即越容易产生永久变形^[14-15]。图 4 为橡胶粉改性沥青在不同 C₉ 石油树脂掺量下, δ 值随温度变化的关系图。由图可见,在整个实验温度范围内,橡胶粉-C₉ 石油树

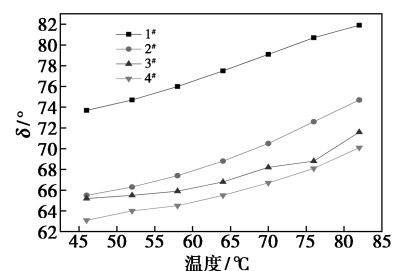


图 4 不同温度下 C₉ 石油树脂对 δ 的影响

脂复合改性沥青的 δ 值明显低于橡胶粉改性沥青,且随着 C_9 石油树脂掺量的增加, δ 值越小。这说明 C_9 石油树脂添加到橡胶粉改性沥青中后,改变了原先改性沥青中黏弹性成分的比例,使得改性沥青的弹性组分增多,黏性组分下降,从而使改性沥青高温抗变形能力增强。

抗车辙因子($G^*/\sin\delta$)是用来表征沥青在重复荷载作用下抵抗变形能力的指标,美国 SHRP 研究提出利用 $G^*/\sin\delta$ 值来表示沥青结合料的高温性能, $G^*/\sin\delta$ 值越大,表明沥青结合料高温稳定性越好,抗车辙性能越佳^[16-17]。橡胶粉改性沥青在不同 C_9 石油树脂掺量下, $G^*/\sin\delta$ 值随温度变化的关系图如图 5 所示。由图可见,4 种改性沥青的 $G^*/\sin\delta$ 值都随着温度的升高呈现逐渐下降的趋势,然而橡胶粉- C_9 石油树脂复合改性沥青的 $G^*/\sin\delta$ 值在实验温度范围内明显高于橡胶粉改性沥青,且随着 C_9 石油树脂掺量的增加, $G^*/\sin\delta$ 值越大。这说明 C_9 石油树脂改善了橡胶粉改性沥青的高温性能,增强了其高温抗变形能力。

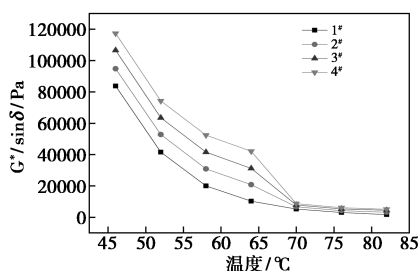


图 5 不同温度下 C_9 石油树脂对 $G^*/\sin\delta$ 的影响

2.4 橡胶粉- C_9 石油树脂复合改性沥青 BBR 分析

弯曲梁蠕变实验利用蠕变劲度(S)和蠕变速率(m)两个参数对沥青结合料的低温性能进行评价,如果沥青在低温环境下 S 值越小、 m 值越大,则表明沥青的应力松弛性能越好,即具有较好的低温抗开裂性能^[18-19]。为此,本课题组通过 BBR 实验对橡胶粉- C_9 石油树脂复合改性沥青的低温性能进行了评价,并通过老化前后 S 值和 m 值的变化来评价改性沥青的抗老化性能,实验结果见表 4。由表 4 可以看出, C_9 石油树脂添加到橡胶粉改性沥青中后改善了改性沥青的低温抗开裂性能,在一定的掺量范围内,随着 C_9 石油树脂掺量的增加,改善效果越好,然而高掺量的 C_9 石油树脂对改性沥青的低温性能会有不利的影响,这与前面延度实验所得结果相同。这说明 C_9 石油树脂与橡胶粉形成的新的结构大分子对沥青的低温性能较橡胶粉更佳,但高掺量的 C_9 石油树脂会降低沥青的应力松弛性能,导致沥青的

低温性能下降。分析表 4 老化前后 S 值和 m 值的变化情况可知,橡胶粉- C_9 石油树脂复合改性沥青的抗老化性能要优于橡胶粉改性沥青,说明 C_9 石油树脂有利于改善橡胶粉改性沥青的抗老化性能。

表 4 橡胶粉- C_9 石油树脂复合改性沥青 BBR 分析

C_9 石油树脂 掺量/%	-12℃		-18℃	
	S /MPa	m	S /MPa	m
0	128.0	0.394	370.0	0.297
0.5	88.8	0.419	205.0	0.327
0.75	86.7	0.423	296.4	0.331
1	97.6	0.405	312.2	0.301

C_9 石油树脂 掺量/%	TFOT(163℃,5h)			
	S /MPa	m	S /MPa	m
0	150	0.351	402	0.263
0.5	121	0.381	341	0.277
0.75	119	0.380	336	0.287
1	130	0.376	387	0.271

3 结论

(1) C_9 石油树脂添加到橡胶粉改性沥青中后,使得改性沥青的针入度下降,软化点、延度和黏度升高,抗老化性能得到较为明显的改善效果。但当 C_9 石油树脂掺量高于 0.75% 时,会导致延度有所降低。因此,根据橡胶粉改性沥青中橡胶粉掺量,选择合适的 C_9 石油树脂掺量会有效地改善改性沥青的高温储存稳定性。

(2) C_9 石油树脂对硫化橡胶粉的补强作用会使得改性沥青的黏弹性组分发生改变,高温性能得到较明显的改善,增强了改性沥青的高温抗车辙性能,且 C_9 石油树脂掺量越高,改善效果越明显。

(3) C_9 石油树脂可以增大橡胶粉改性沥青的低温应力松弛性能,从而改善改性沥青的低温抗开裂性能。

参考文献

- [1] 韩吉伟,崔亚楠,李震,等.改性沥青微观结构及低温性能的研究[J].功能材料,2017,48(2):2140-2143.
- [2] 刘延军,张玉贞.橡胶粉改性沥青黏度变化规律及机理[J].石油化工高等学校学报,2017,30(2):1-6.
- [3] 王岚,王子豪,李超.多聚磷酸改性沥青老化前后高温流变性能[J].复合材料学报,2017,34(7):1610-1616.
- [4] 杨锡武,刘克,冯梅,等.生活废旧塑料改性沥青性能及机理研究[J].重庆交通大学学报(自然科学版),2017,36(1):30-35.

(下转第 263 页)